

Docket No.: 43888-260

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :  
Yusuke FUKUMOTO, et al. :  
Serial No.: : Group Art Unit:  
Filed: July 08, 2003 : Examiner:  
For: NEGATIVE ELECTRODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE  
SAME

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

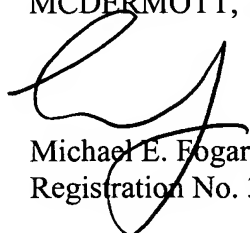
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2002-198591, filed July 8, 2002**

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:prg  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: July 8, 2003**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

43888-260  
FUKUMOTO et al.  
July 8, 2003

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-198591

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-198591 ]

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033596

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205030057

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 福本 友祐

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 日名 泰彦

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 井上 薫

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 岩倉 強

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100072431

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

    【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素材料を含む合剤層からなり、

前記合剤層中の前記炭素材料の重量を前記合剤層の体積で割って算出される炭素密度が  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上であり、

前記炭素材料は、(A) 球状天然黒鉛と、(B) 黒鉛化炭素繊維とからなり、

前記球状天然黒鉛 (A) は、

(1) X線回折パターンにおける (0 0 2) 面の面間隔  $d_{002}$  が、 $0.3354$  オングストローム以上  $0.3357$  オングストローム以下であり、

(2) 平均粒子円形度が、 $0.86$  以上であり、

(3) 平均粒径が、 $5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であり、かつ、

前記黒鉛化炭素繊維 (B) は、

(1) 平均繊維長が、 $20 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下であり、

(2) 平均アスペクト比が、 $2$  以上  $10$  以下であり、

前記黒鉛化炭素繊維 (B) の量は、前記炭素材料全体の  $50$  重量%以上  $90$  重量%以下であるリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 2】 化学式  $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y)_b\text{O}_c$  (Mは、Al、Mn、Zr、In および Sn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.02$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$ ) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極と、請求項 1 記載の負極と、非水電解質からなるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池およびその負極に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現

在、これら電子機器の駆動用電源を担う小型、軽量で高エネルギー密度を有する電池への要望が高まっている。とりわけリチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度を有することから、ノートパソコン、携帯電話、AV機器などの電源として、今後の大きな成長が期待されている。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池の正極には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合酸化物が用いられている。

一方、負極には、種々の炭素材料が用いられている。炭素材料には、結晶質のものと、非晶質のものが知られているが、最近では、結晶質の黒鉛が主流となっている。負極に黒鉛が多用される理由として、(i) 重量あたりの容量が大きい、(ii) 負極合剤層の炭素密度が大きくなる、(iii) 負極の初期の不可逆容量が小さくなる、などの利点が挙げられる。そこで、黒鉛を用いた負極のさらなる高容量化が検討されている。

## 【0004】

しかし、黒鉛の理論容量は $372 \text{ mAh/g}$ であることから、材料自体の高容量化には限界がある。また、不可逆容量をさらに低減するために、非水電解質に含まれる非水溶媒の組成や黒鉛の表面状態を最適化するなどの対策が既にとられている。従って、残された負極の高容量化のためのアプローチとしては、負極合剤層の炭素密度を上げることが考えられる。例えば、黒鉛化炭素繊維と黒鉛との混合物を用いることにより、合剤層中の前記炭素材料の重量を前記合剤層の体積で割って算出される炭素密度が $1.6 \text{ g/cm}^3$ 以上の負極が得られるという報告がある（特開2000-195518号公報および特開2000-294283号公報）。

## 【0005】

特開2000-195518号公報では、炭素繊維材料と、炭素質材料との混合物からなり、結着材としてアクリル系ゴム質共重合体を含む負極が開示されている。また、負極の炭素密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上の場合に、炭素材料間の導電ネットワークがよくなる、電極の利用率が向上する、活物質間の結着性が向上するなどの傾向があると記載されている。

## 【 0 0 0 6 】

ところが、黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛との混合物からなる負極を高容量化するために、合剤層の炭素密度が  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以上になるまで負極を圧延すると、炭素の重量あたりの不可逆容量が増大するという問題が生じる。この原因は、詳細は不明であるが、過剰の圧延によって黒鉛粒子が破壊されて微粉を生成し、負極の表面積が増大するためと考えられる。負極の表面積が増大すると、電池に含まれる非水溶媒の負極表面における分解反応が促進される。非水溶媒の分解反応は、負極の不可逆容量を増大させる。

## 【 0 0 0 7 】

また、負極合剤層の炭素密度を  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上にすると、高率充放電において容量特性が大きく低下するという問題も生じる。容量特性が低くなるのは、負極が過剰に圧延されているため、合剤層に含まれる鱗片状黒鉛のベーク表面が極板表面と平行に配向してしまい、リチウムイオンが負極内を移動するのが困難になるためと考えられる。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題を解決するものであり、高容量で、不可逆容量が小さく、かつ、高率充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、炭素材料を含む合剤層からなり、前記合剤層中の前記炭素材料の重量を前記合剤層の体積で割って算出される炭素密度 ( $D_c$ ) が  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上であり、前記炭素材料は、(A) 球状天然黒鉛と、(B) 黒鉛化炭素繊維とからなり、前記球状天然黒鉛 (A) は、(1) X線回折パターンにおける (0 0 2) 面の面間隔  $d_{002}$  が、 $0.3354$  オングストローム以上  $0.3357$  オングストローム以下であり、(2) 平均粒子円形度が、 $0.86$  以上であり、(3) 平均粒径が、 $5 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であり、かつ、前記黒鉛化炭素繊維 (B) は、(1) 平均繊維長が、 $20 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下であり、(

2) 平均アスペクト比が、2以上10以下であり、前記黒鉛化炭素繊維(B)の量は、前記炭素材料全体の50重量%以上90重量%以下であるリチウムイオン二次電池用負極に関する。

#### 【0010】

本発明は、また、化学式  $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_bO_c$  (Mは、Al、Mn、Zr、InおよびSnよりなる群から選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.02$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$ ) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極と、上記の負極と、非水電解質からなるリチウムイオン二次電池に関する。

#### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

本発明にかかる負極の場合、特定の物性を有する球状天然黒鉛(A)を用いているため、負極合剤層中の炭素材料の重量を前記合剤層の体積で割って算出される炭素密度  $D_c$  を  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上に上げて、炭素の重量あたりの不可逆容量が増大することがない。不可逆容量が増大しない理由は、おそらく球状天然黒鉛(A)を用いた場合には、極度の圧延を行っても、負極合剤層内の粒子が破壊されないためと考えられる。すなわち、球状天然黒鉛(A)を用いた場合、元々の比表面積が比較的小さいのに加えて、鱗片状黒鉛を用いていれば引き起こされていたであろう圧延による比表面積の増大が抑制されるものと考えられる。そのため、不可逆容量を低減する効果が極めて大きい。また、球状天然黒鉛(A)を用いると、鱗片状黒鉛のように圧延によりベール面が極板表面と平行に配向することがないため、予想以上に球状天然黒鉛(A)と黒鉛化炭素繊維(B)との混合状態が良好となる。従って、粒子の破壊を起こさずに  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上にまで炭素密度  $D_c$  を上昇させることが可能になるとともに、負極内に優れた電子伝導ネットワークが形成される。

#### 【0012】

球状天然黒鉛(A)のX線回折パターンにおける(002)面の面間隔  $d_{002}$  は、0.3354オングストローム以上0.3357オングストローム以下である。完全な黒鉛の場合、面間隔  $d_{002}$  の理論値は0.3354オングストローム



である。面間隔  $d_{002}$  が 0.3357 オングストロームをこえる黒鉛は、黒鉛化が不充分であり、充放電容量は小さくなる。

#### 【0013】

通常、市場で入手できる天然黒鉛の平均粒子円形度は 0.84 程度であるが、本発明で用いる球状天然黒鉛 (A) の平均粒子円形度は 0.86 以上、好ましくは 0.88 以上である。平均粒子円形度が 0.86 未満では、極度の極板の圧延を行うと、負極合剤層内の黒鉛粒子が破壊されてしまったり、炭素繊維 (B) との混合状態が不十分になったりして、負極の不可逆容量が増大したり、高率放電特性が不十分になったりする。

#### 【0014】

ここで、粒子円形度は、一般に二次元平面に投影された粒子像から算出される。粒子像の撮像では、まず、粒子を含む懸濁液が測定装置に吸引され、扁平なセルに導かれ、扁平な試料流が形成される。その試料流にストロボ光を照射することにより、セルを通過中の粒子は対物レンズを通じて CCD カメラで静止画像として撮像される。試料流中の粒子は、セルの中心を通過するように流体力学的に制御され、常にフォーカスのあった粒子像が撮像される。撮像された粒子像は、通常、リアルタイムで画像解析される。粒子投影像の面積と粒子投影像の周囲長から円相当径および粒子円形度が算出される。

#### 【0015】

ストロボ光は 1/30 秒程度の間隔で試料流に照射され、カメラのフレーム内に存在する粒子が撮像される。一定数の撮像を行ったのち、粒子像の数、セルの厚さ、フレームの大きさ等から、単位容積あたりの試料流に含まれる粒子数を定量的に算出する。これにより、粒子円形度の平均値などは個数基準で計算される。また、粒度分布などは、個数基準でも体積基準でも計算できる。

#### 【0016】

次に、粒子円形度の定義について図 1 を参照しながら説明する。

粒子円形度とは、粒子投影像と同じ投影面積を持つ相当円の周囲長を、粒子投影像の周囲長で割った値をいう。粒子円形度を求めるには、まず、撮像された粒子投影像を大きさごとにクラス分けする。例えば、後述の実施例で使用した Sy

s m e x 製フロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 1 0 0 では、粒子投影像が、その大きさに応じて 7 つにクラス分けされる。各々の粒子投影像は  $512 \times 512$  個のピクセルに分割され、それぞれのピクセルは 2 値化される。

#### 【0017】

図 1 に、2 値化された粒子投影像 1 1 の一例を示す。上記分析装置 F P I A - 2 1 0 0 を用いる場合、粒子投影像 1 1 を含む正方形の辺の長さ  $L$  は、 $1 \sim 160 \mu m$  である。次に、粒子投影像 1 1 と同じ投影面積を有する相当円 1 2 が求められる。また、その直径が円相当径として算出され、粒径として用いられる。さらに、粒子投影像 1 1 を構成する最外周のピクセルの中心を結んで得られる輪郭線 1 3 の長さが粒子投影像の周囲長として求められる。そして相当円 1 2 の周囲長をこの粒子投影像の周囲長、すなわち輪郭線 1 3 の長さで割ることで、粒子円形度が得られる。

#### 【0018】

粒子円形度は、粒子投影像が真円であれば 1 となり、粒子投影像が細長かったり、凹凸であるほど 1 より小さくなる。粒子円形度は、例えば正六角形では 0.952、正五角形では 0.930、正四角形では 0.886、正三角形では 0.777 となる。また、四角形の縦：横の比が 1：5 では 0.660、1：7 では 0.586、1：17 では 0.405 となる。なお、不定形粒子の場合、粒子投影像の倍率やピクセルの数によって粒子円形度は多少変化するが、市販の粒子像分析装置を使う限り、装置の違いによって、粒子円形度の値に実質的な差が生じることはないと考えてよい。

#### 【0019】

平均粒子円形度が 0.86 以上の球状天然黒鉛 (A) は、例えば、鱗片状天然黒鉛粒子または鱗片状人造黒鉛粒子を原料として、工業的に製造することができる (特開平 11-263612 号公報)。原料の鱗片状黒鉛粒子には、例えば平均粒径  $1 \sim 100 \mu m$ 、好ましくは  $5 \sim 60 \mu m$  程度のものを用いる。この原料粒子を流動層式カウンタージェットミルなどの攪拌装置に導入し、ミルの槽内にジェット気流を吹き込み、粒子同士を衝突させるとともに循環移動させ、分級することにより、所望の粒子円形度を有する球状天然黒鉛 (A) を得ることができ

る。

#### 【 0 0 2 0 】

球状天然黒鉛（A）の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満では、比表面積が大きくなるため、電解液との副反応が起こりやすくなり、 $20\mu\text{m}$ をこえると、十分な導電ネットワークを確保できなくなるため、高率放電特性が不十分になる。なお、平均粒径には、体積基準で求められる $50\%$ 粒径： $D_{50}$ を採用すればよい。

#### 【 0 0 2 1 】

球状天然黒鉛（A）のBET比表面積は、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、電解液との副反応が起こりやすくなり、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ をこえると、十分な導電ネットワークを確保することが困難になるため、高率放電特性が不十分になりやすい。

#### 【 0 0 2 2 】

一方、黒鉛化炭素繊維（B）の平均繊維径は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均繊維径が $5\mu\text{m}$ 未満では、繊維の比表面積が大きくなるため、電解液との副反応が起こりやすくなり、 $20\mu\text{m}$ をこえると、十分な導電ネットワークを確保することが困難になるため、高率放電特性が不十分になりやすい。

#### 【 0 0 2 3 】

黒鉛化炭素繊維（B）の平均繊維長は、 $20\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である。平均繊維長が $20\mu\text{m}$ 未満では、繊維の比表面積が大きくなるため、電解液との副反応が起こりやすくなり、 $200\mu\text{m}$ をこえると、合剤層中に高密度で炭素材料を充填することが困難になったり、高率放電特性が低下したりする。

#### 【 0 0 2 4 】

黒鉛化炭素繊維（B）の平均アスペクト比は、2以上10以下、好ましくは5以下である。平均アスペクト比が10をこえると、負極合剤層の炭素密度 $D_c$ を上昇させることができず、炭素材料間の導電ネットワークの飛躍的な向上も期待

できない。また、平均アスペクト比が2未満では、黒鉛化炭素繊維（B）の形状が球状天然黒鉛（A）の形状に近づくため、これらを混合したことによる効果が小さくなる。

#### 【0025】

黒鉛化炭素繊維（B）の量は、炭素材料全体の50重量%以上90重量%以下である。黒鉛化炭素繊維（B）の量が、全体の50重量%未満では、負極合剤層の炭素密度 $D_c$ が高くなり過ぎ、極板内の細孔径が小さくなり、電解液の浸透性が阻害され、高率放電特性やサイクル寿命特性が低くなる。また、炭素材料全体の比表面積が大きくなるため、ガス発生量も多くなる。一方、黒鉛化炭素繊維（B）の量が全体の90重量%をこえると、極板の圧延が困難になり、炭素密度 $D_c$ の高い極板が得られなくなる。

#### 【0026】

本発明では、正極に、化学式 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xM_y)_bO_c$ （Mは、Al、Mn、Zr、InおよびSnよりなる群から選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.02$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$ ）で表されるリチウム含有複合酸化物を用いることが好ましい。このような正極は、導電性が非常に高いため、極度な高容量化のために負極の導電性が若干低下した場合にも、総合的には良好な高率充放電特性を有し、高容量を維持した電池を得ることができる。従って、前記正極は、負極合剤層の炭素密度 $D_c$ が非常に高い本発明の負極と組み合わせて用いることが有効である。

#### 【0027】

ここで、マグネシウムの含有率 $x$ が0.01未満になると、マグネシウムの含有率が少なすぎるために複合酸化物の導電性の向上が不十分となる。一方、マグネシウムの含有率 $x$ が0.2より大きいと、電池内でのガス発生量が多くなる。

#### 【0028】

前記複合酸化物がAlおよび／またはZrを含む場合には、電池の保存特性とサイクル特性に有利となる。

また、前記複合酸化物がMnを含む場合には、電池の過充電時の安全性に有利となる。

## 【0029】

$x + y$  が 0.22 より大きくなると、複合酸化物の充放電容量が低下したり、粒子のタップ密度が低下して極板容量が下がったりするなどのデメリットが生じる。

## 【0030】

本発明にかかる非水電解質は、非水溶媒、ならびに前記非水溶媒に溶解させた溶質からなる。前記非水溶媒は、特に限定されず、従来から公知のものを用いることができる。例えば、環状カルボン酸エステル、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステル、炭素-炭素不飽和結合を有しない環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどを用いることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

## 【0031】

環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、 $\gamma$ -バレロラクトン (GVL)、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アングリカラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ヘキサノラクトン、 $\gamma$ -ノナノラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -デカノラクトン等が挙げられる。

## 【0032】

炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、3-メチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3-フェニルビニレンカーボネート、3,4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、ジビニルエチレンカーボネート (DVEC) 等が挙げられる。

## 【0033】

炭素-炭素不飽和結合を有しない環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC) 等が挙げられる。

## 【0034】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等が挙げられる。

## 【0035】

非水溶媒には、さらに、耐過充電用の添加剤として、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、プロパンサルトン等を添加することが好ましい。

## 【0036】

前記非水溶媒に溶解させる溶質は、本発明では特に限定されず、非水電解液二次電池で通常用いられているいずれの溶質でも使用できる。具体的には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3}, 5]_4$ 、 $\text{LiPF}_a(\text{C}_b\text{F}_{2b+1})_{6-a}$ （ $a$ は1から5の整数、 $b$ は1以上の整数である）、 $\text{LiPF}_c(\text{C}_d\text{F}_{2d+1}\text{SO}_2)_{6-c}$ （ $c$ は1から5の整数、 $d$ は1以上の整数である）、 $\text{LiBF}_e(\text{C}_f\text{F}_{2f+1})_{4-e}$ （ $e$ は1から3の整数、 $f$ は1以上の整数である）、 $\text{LiBF}_g(\text{C}_h\text{F}_{2h+1}\text{SO}_2)_{4-g}$ （ $g$ は1から3の整数、 $h$ は1以上の整数である）等が使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、少なくとも $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。非水電解質における溶質の濃度は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ ／リットルであることが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ ／リットルであることが特に好ましい。

## 【0037】

本発明にかかる負極は、例えば以下に述べる方法で作製される。

まず、所定量の球状天然黒鉛（A）と黒鉛化炭素繊維（B）との混合物を、結着材、分散媒等と混合して、負極合剤を調製する。この負極合剤を銅箔集電体等の芯材の両面に塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断すると、芯材と負極合剤層とからなる負極が得られる。本発明にかかる負極を得るための圧延工程では、負極合剤層の炭素密度 $D_c$ が $1.6 \text{ g/cm}^3$ 以上になるまで十分に極板を圧延する。

## 【 0 0 3 8 】

前記結着材には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよく、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの中では、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）が好ましく、特に P V d F が好ましい。なかでも分子量 1 5 0 0 0 0 以上の P V d F を用いた場合には、結着強度が向上し、極めて少量でも十分な極板強度が得られる。この場合、絶縁性の結着材をさらに低減できることから、電極、ひいては電池の負荷特性が向上し、さらにサイクル特性が向上するという相乗効果が得られる。一方、P V d F の分子量が 3 5 0 0 0 0 以上になると、負荷特性が低下し、サイクル特性が低下する傾向がある。

## 【 0 0 3 9 】

正極は、例えば以下に述べる方法で作製される。

まず、上記複合酸化物を、導電材、結着材、分散媒等と混合して、正極合剤を調製する。この正極合剤をアルミニウム箔集電体等の芯材の両面に塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断すると、芯材と正極合剤層とからなる正極が得られる。

## 【 0 0 4 0 】

前記導電材には、構成された電池内において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でも用いることができる。例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛、導電性炭素繊維などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの導電材のなかでは、カーボンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維が特に好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

本発明で正極活物質として用いる複合酸化物は、導電性が高いため、正極合剤に含ませる導電材の量を正極活物質 1 0 0 重量部あたり 3 . 0 重量部以下にまで低減することができる。また、それに伴い、導電材を被覆するために必要な結着材の量を低減できる。具体的には、結着材量を正極活物質 1 0 0 重量部あたり、

4 重量部以下にしても、十分な極板強度を得ることが可能になる。

正極に用いる結着材や分散媒には、負極の作製で用いるものと同様のものを用いることができる。

【 0 0 4 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

《実施例 1》

( i ) 正極の作製

正極活物質となる 1 0 0 重量部の  $\text{LiCoO}_2$  と、導電材となる 4 . 0 重量部のアセチレンブラックと、結着材となる 2 重量部の分子量 3 0 0 0 0 0 のポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) と、分散媒となる N - メチル - 2 - ピロリドンとを、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。

正極合剤は、厚さ 1 5  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断し、正極とした。

【 0 0 4 3 】

( ii ) 負極の作製

1 0 0 重量部の炭素材料と、増粘剤となる 1 重量部のカルボキシメチルセルロースと、結着材となる 2 重量部のスチレン - ブタジエンゴムと、分散媒となる水とを、攪拌・混合し、ペースト状の負極合剤を得た。

前記炭素材料には、表 1 に示す組成・物性を有する試料 A 1 ~ R 9 を用いた。  
なお、表 1 中、M C F はメソフェーズ・カーボン・ファイバーの略称であり、M C M B はメソフェーズ・カーボン・マイクロ・ビーズの略称である。

【 0 0 4 4 】



【表 1】

試料	炭素材料	材料の含有割合 (wt%)		粒子 円形度	黒鉛粒径 ( $\mu\text{m}$ )	繊維の7スベ 外比(長/径)
		球状黒鉛	MCF			
A1	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	4 (32/8)
A2	MCF+球状人造黒鉛	25	75	0.87	10	4 (32/8)
B1	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.86	5	4 (32/8)
B2	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.90	10	4 (32/8)
B3	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	15	4 (32/8)
B4	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	20	4 (32/8)
B5	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.86	25	4 (32/8)
C1	MCF+球状天然黒鉛	10	90	0.88	10	4 (32/8)
C2	MCF+球状天然黒鉛	20	80	0.88	10	4 (32/8)
C3	MCF+球状天然黒鉛	40	60	0.88	10	4 (32/8)
C4	MCF+球状天然黒鉛	50	50	0.88	10	4 (32/8)
C5	MCF+球状天然黒鉛	55	45	0.88	10	4 (32/8)
C6	MCF+球状天然黒鉛	60	40	0.88	10	4 (32/8)
D1	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.83	15	4 (32/8)
D2	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.85	15	4 (32/8)
D3	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.86	15	4 (32/8)
D4	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	15	4 (32/8)
E1	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	12 (240/20)
E2	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	10 (200/20)
E3	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	10 (100/10)
E4	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	5 (60/12)
E5	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	2 (30/15)
E6	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	2 (20/10)
E7	MCF+球状天然黒鉛	25	75	0.88	10	1 (10/10)
R1	MCMB	0	0	—	—	—
R2	鱗片状天然黒鉛	0	0	—	—	—
R3	鱗片状人造黒鉛	0	0	—	—	—
R4	MCF	0	100	—	—	4 (32/8)
R5	球状天然黒鉛	100	0	—	—	—
R6	球状人造黒鉛	100	0	—	—	—
R7	MCF+MCMB	0	75	0.95	20	4 (32/8)
R8	MCF+鱗片状天然黒鉛	0	75	0.72	20	4 (32/8)
R9	MCF+鱗片状人造黒鉛	0	75	0.78	20	4 (32/8)

【0045】

負極合剤は、厚さ  $10\mu\text{m}$  の銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延ローラを用いて圧延を行い、所定の炭素密度  $D_c$  を有する合剤層を形成し、所定寸法に

裁断し、負極とした。

ここでは、合剤層の炭素密度  $D_c$  が  $1.4 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.6 \text{ g/cm}^3$  または  $1.65 \text{ g/cm}^3$  の負極をそれぞれ作製した。

【0046】

(iii) 電池の組立

図1に示すような角薄型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

まず、正極と、所定の負極とを、厚さ  $20 \mu\text{m}$  の微多孔性ポリエチレン製のセパレータを介して長円形に捲回し、極板群21を構成した。正極と負極には、それぞれ正極リード22および負極リード23を溶接した。極板群21の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、図1に示されるように、アルミニウム製の角薄型ケース24内に挿入した。なお、図1には、絶縁リングは示されていない。正極リード22の他端は、アルミニウム製封口板25にスポット溶接した。負極リード23の他端は、封口板25の中央部にあるニッケル製負極端子26の下部にスポット溶接した。電池ケース24の開口端部と封口板25とをレーザー溶接し、所定量の非水電解質を注入口から注入した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓27で塞ぎ、レーザー溶接で密封した。

【0047】

非水電解質としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒に  $1.0 \text{ mol/l}$  の濃度で  $\text{LiPF}_6$  を溶解したものをを用いた。なお、非水溶媒100重量部あたり、耐過充電用の添加剤として1重量部のシクロヘキシルベンゼンを添加した。

【0048】

完成した電池は、533048タイプ、すなわち幅  $30 \text{ mm}$  × 高さ  $48 \text{ mm}$  × 厚み  $5.3 \text{ mm}$  である。

試料A1～R9を用いた負極を有する電池を、それぞれ電池A1～R9とした。

【0049】

なお、ここでは角薄型電池を作製したが、本発明の電池の形状は、これに限定されるものではない。本発明は、例えば、薄型、円筒型、コイン型、ボタン型、

シート型、積層型、偏平型の電池や、電気自動車等に用いる大型電池にも適用できる。

【 0 0 5 0 】

[電池の評価]

(i) 不可逆容量 (R e)

各電池を 2 5℃下で、0. 2 C (5 時間率) の電流値で、電池電圧が 4. 2 V になるまで充電し、次いで 0. 2 C (5 時間率) の電流値で、電池電圧が 2. 7 5 V になるまで放電するサイクルを 3 回繰り返した。そして、充放電容量差の合計から炭素材料 1 g あたりの不可逆容量 (R e) を求めた。

【 0 0 5 1 】

(ii) 高率放電特性

各電池を 2 5℃下で、0. 7 C の電流値で、電池電圧が 4. 2 V になるまで充電し、次いで電流値が 0. 0 5 C になるまで定電圧で充電を続けた。そして、0. 2 C の電流値で、電池電圧が 2. 7 5 V になるまで放電し、放電容量 ( $C_{0.2}$ ) を求めた。

その後、再び電池を 0. 7 C の電流値で、電池電圧が 4. 2 V になるまで充電し、次いで電流値が 0. 0 5 C になるまで定電圧で充電を続けた。そして、2. 0 C (0. 5 時間率) の電流値で、電池電圧が 2. 7 5 V になるまで放電し、放電容量 ( $C_{2.0}$ ) を求めた。

0. 2 C の電流値での放電容量 ( $C_{0.2}$ ) に対する、2. 0 C の電流値での放電容量 ( $C_{2.0}$ ) の割合 ( $2 C / 0. 2 C$ ) を百分率で求めた。

【 0 0 5 2 】

電池 A 1 ~ R 9 に用いた負極の合剤層の炭素密度 D c と、得られた評価結果との関係を表 2 にまとめて示す。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

電池	炭素密度							
	1.4(g/cm <sup>3</sup> )		1.5(g/cm <sup>3</sup> )		1.6(g/cm <sup>3</sup> )		1.65(g/cm <sup>3</sup> )	
	Re (mAh/g)	2C/0.2C (%)	Re (mAh/g)	2C/0.2C (%)	Re (mAh/g)	2C/0.2C (%)	Re (mAh/g)	2C/0.2C (%)
A1	23	93	25	93	27	92	28	90
A2	22	90	26	87	28	84	32	80
B1	25	92	27	91	29	89	30	88
B2	23	93	25	93	27	92	28	90
B3	22	92	24	91	26	91	28	90
B4	23	92	23	92	26	91	27	90
B5	20	87	21	85	23	84	25	80
C1	21	93	23	91	26	90	24	90
C2	23	93	25	92	26	92	27	90
C3	24	93	27	91	29	91	30	90
C4	25	92	28	91	28	90	30	89
C5	26	90	29	89	30	88	31	85
C6	28	88	31	85	32	83	35	81
D1	23	87	22	85	24	83	28	81
D2	22	88	22	85	26	84	27	81
D3	23	92	22	92	25	90	28	89
D4	23	92	23	92	26	91	27	90
E1	30	94	32	93	34	91	極板作製不可	
E2	25	94	27	93	29	91	30	90
E3	24	94	26	93	28	91	30	89
E4	23	93	25	93	28	91	29	89
E5	22	92	23	92	26	91	28	89
E6	21	91	23	91	25	90	27	88
E7	21	88	22	87	24	84	26	80
R1	22	92	極板作製不可					
R2	36	87	36	85	38	81	41	79
R3	36	86	36	84	39	80	43	78
R4	18	93	20	92	極板作製不可			
R5	35	89	35	85	37	85	40	81
R6	35	89	35	84	36	83	40	79
R7	23	92	23	91	極板作製不可			
R8	30	90	30	88	34	85	36	83
R9	33	90	33	87	34	85	37	81

【0054】

《実施例 2》

## ＜正極活物質の検討＞

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  の代わりに、表 3 に示す組成のリチウム含有複合酸化物を用いたこと以外、実施例 1 の電池 B 4 と同様の電池 F 1 ～ F 1 7 を作製した。ただし、負極合剤層の炭素密度  $D_c$  は  $1.65 \text{ g/cm}^3$  とした。また、正極における導電材の量を正極活物質 100 重量部に対し、2 重量部とした。導電材量を減らした理由は、Mg を添加した正極活物質は導電性が非常に高いためである。

【0055】

【表 3】

電池	$\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y\text{O}_2$	放電容量	容量維持率	発熱温度 (°C)
F1	$x=0.005, y=0$	105	-	-
F2	$x=0.01, y=0$	110	-	-
F3	$x=0.04, y=0$	115	-	-
F4	$x=0.2, y=0$	112	-	-
F5	$x=0.4, y=0$	100	-	-
F6	$M=\text{Al}, x=0.04, y=0.0005$	110	80	240
F7	$M=\text{Al}, x=0.04, y=0.005$	109	83	250
F8	$M=\text{Al}, x=0.04, y=0.01$	105	85	260
F9	$M=\text{Al}, x=0.04, y=0.02$	101	90	265
F10	$M=\text{Zr}, x=0.04, y=0.0005$	110	74	235
F11	$M=\text{Zr}, x=0.04, y=0.005$	108	77	245
F12	$M=\text{Zr}, x=0.04, y=0.01$	106	79	255
F13	$M=\text{Zr}, x=0.04, y=0.02$	100	84	260
F14	$M=\text{Mn}, x=0.04, y=0.0005$	102	73	250
F15	$M=\text{Mn}, x=0.04, y=0.005$	105	75	260
F16	$M=\text{Mn}, x=0.04, y=0.01$	103	77	270
F17	$M=\text{Mn}, x=0.04, y=0.02$	100	82	275
R8	$x=0, y=0$	93	-	-
R10	$M=\text{Al}, x=0.04, y=0.005$	95	-	-

【0056】

得られた電池を用いて、以下の評価を行った。

## 〔初期放電容量〕

環境温度  $20^\circ\text{C}$  で、電池 F 1 ～ F 1 7 の充放電サイクルを繰り返した。前記充放電サイクルにおいて、充電は、最大電流値  $600 \text{ mA}$  で、充電終止電位  $4.2$

Vの定電流充電を行い、電位が4.2 Vに到達してからは2時間の定電圧充電を行った。また、放電は、電流値600 mAで、放電終止電位3.0 Vの定電流放電を行った。

また、電池B4についても、上記と同様の操作を行った。

電池B4の1サイクル目の放電容量を基準値100として、各電池における1サイクル目の放電容量の相対値を表3に示す。

【0057】

[容量維持率]

上記充放電サイクルにおいて、F6～F17の100サイクル目の放電容量の、1サイクル目の放電容量に対する割合を、容量維持率として求めた。

電池B4の容量維持率を基準値100として、各電池における容量維持率の相対値を表3に示す。

【0058】

[発熱温度]

上記充放電サイクルにおいて、3サイクル充放電終了後に、F6～F17を環境温度20℃で、最大電流値600 mA、終止電圧4.4 Vで定電流充電を行い、4.4 Vに到達してからは2時間の定電圧充電を行った。充電終了後、電池を分解し、正極より正極合剤を取り出し、そのうちの2 mgをSUS製PANに入れ、熱安定性の指標を与えるDSC測定を行った。測定は、RIGAKU Thermo Plus（理学電機（株）製）を用い、室温から400℃まで10℃/分で空気雰囲気で行った。測定で観測された第1発熱温度を表3に示す。

【0059】

一方、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ の代わりに、 $\text{LiCo}_{0.955}\text{Mg}_{0.04}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を用いたこと以外、電池R8と同様の電池R10を作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0060】

表3より、正極活物質にMgを添加することにより、電子伝導性が上がり、正極中の導電材を減らすことができるため、容量を増やせることが判る。

また、電池F1～F17は、Mgを添加した正極活物質の導電性が非常に高い

ため、総合的には、電池 B 4 よりも、さらに良好な高率充放電特性を有していた。

#### 【 0 0 6 1 】

また、表 3 より、正極活物質に A l または Z r を添加することにより、電池のサイクル特性が改善されること、ならびに正極活物質に M n を添加することにより、電池の過充電時の安全性が改善されることがわかる。

#### 【 0 0 6 2 】

さらに、負極が電池 R 8 と電池 R 1 0 との比較から、たとえ正極活物質に M g や A l を添加したとしても、本発明にかかる負極を用いなければ、高容量の電池は得られないことがわかる。電池 R 1 0 の場合、正極の導電性は優れているが、負極の導電性が黒鉛のベーサル面の配向により不十分となるため、結局、電池が負極規制となって電池容量が改善されないものと考えられる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、高容量で、不可逆容量が小さく、かつ、高率充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

2 値化された粒子投影像の一例を示す図である。

##### 【図 2】

本発明の実施例にかかる角型電池の一部を切り欠いた斜視図である。

##### 【符号の説明】

- 1 1 粒子投影像
- 1 2 相当円
- 1 3 輪郭線
- 2 1 極板群
- 2 2 正極リード
- 2 3 負極リード
- 2 4 電池ケース

2 5 封口板

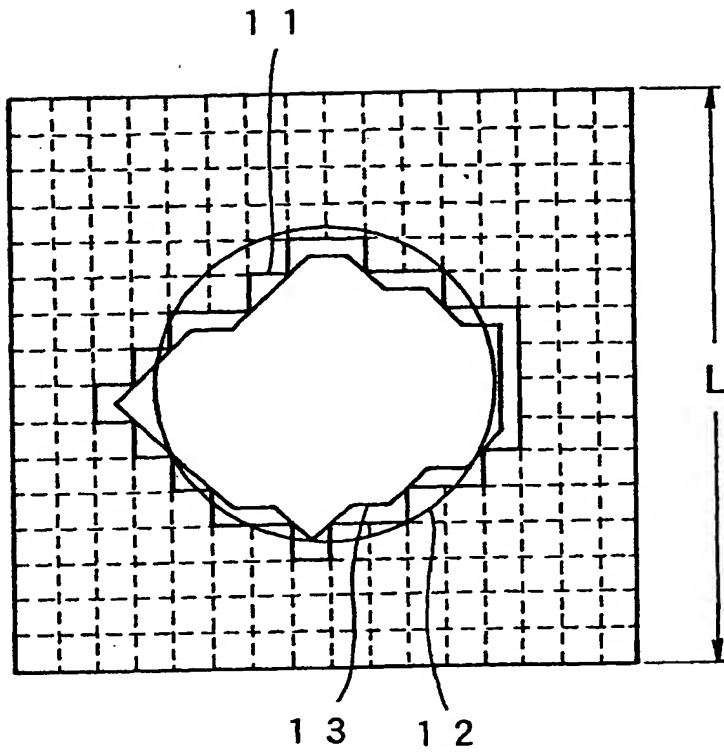
2 6 負極端子

2 7 封栓

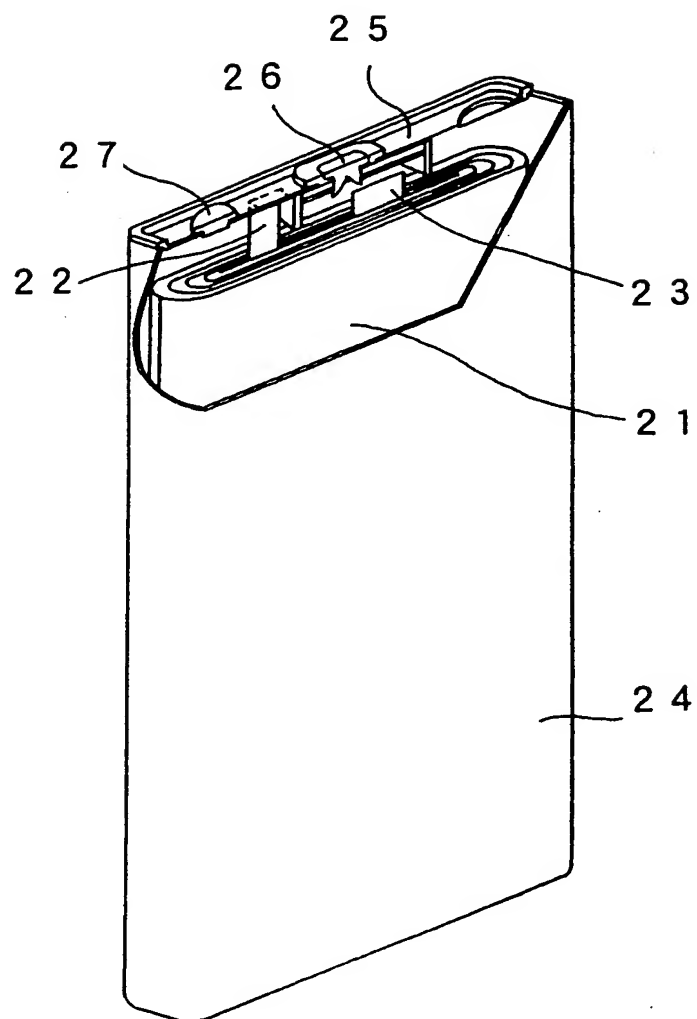


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で、不可逆容量が小さく、かつ、高率充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 球状天然黒鉛および黒鉛化炭素繊維からなる炭素材料を含む合剤層からなり、合剤層における炭素材料の密度が  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以上であり、球状天然黒鉛は、(1) X線回折パターンにおける (0 0 2) 面の面間隔  $d_{002}$  が  $0.3354 \sim 0.3357$  オングストロームであり、(2) 平均粒子円形度が  $0.86$  以上であり、(3) 平均粒径が  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  であり、かつ、黒鉛化炭素繊維は、(1) 平均繊維長が  $20 \sim 200 \mu\text{m}$  であり、(2) 平均アスペクト比が  $2 \sim 10$  であり、黒鉛化炭素繊維の量は、炭素材料全体の  $50 \sim 90$  重量%であるリチウムイオン二次電池用負極。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 9 8 5 9 1
受付番号	5 0 2 0 0 9 9 6 1 5 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 7 月 9 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社